

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-233996

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

(51)Int.Cl.

C08L 21/00
C08K 5/00
C08K 5/14
C08L 15/00
C08L 23/00
C08L 23/08
C08L101/00

(21)Application number : 2000-045804

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 23.02.2000

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME

(54) RUBBER-BASED COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber-based composition which is excellent in softness (touch) and mechanical strenghts and also makes possible the stabilization of the quality to improve the productivity.

SOLUTION: The rubber-based composition, consisting of (A) a crosslinkable rubbery polymer and (B) a thermoplastic resin, is characterized in that the composition is a partially or completely crosslinked rubber-based composition and is obtained by using a crosslinking agent comprising (C) a crosslinking initiator, a multifunctional monomer and a monofunctional monomer, particularly with the crosslinking initiator (C) being an organic peroxide, the multifunctional monomer being a monomer having a plurality of vinyl groups and the monofunctional monomer being a vinyl monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-233996

(P2001-233996A)

(43)公開日 平成13年 8 月28日 (2001.8.28)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード (参考) |
|--------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 8 L 21/00 | | C 0 8 L 21/00 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 5/00 | | C 0 8 K 5/00 | |
| 5/14 | | 5/14 | |
| C 0 8 L 15/00 | | C 0 8 L 15/00 | |
| 23/00 | | 23/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-45804(P2000-45804)

(22)出願日 平成12年 2 月23日 (2000.2.23)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72)発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム系組成物

(57)【要約】

【課題】 柔軟性（触感）、機械的強度に優れており、かつ生産性が向上するために品質の安定化を可能にするゴム系組成物の提供。

【解決手段】 (A) 架橋性ゴム状重合体と (B) 熱可塑性樹脂とからなる組成物において、(C) 架橋開始剤、多官能単量体、及び単官能単量体からなる架橋剤を用いて得られたことを特徴とする部分的または完全に架橋されたゴム系組成物、とりわけ (C) の架橋開始剤が有機過酸化物であり、多官能単量体が複数個のビニル基を有する単量体であり、単官能単量体がビニル単量体であるゴム系組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 架橋性ゴム状重合体と (B) 熱可塑性樹脂とからなる架橋されたゴム系組成物において、
(C) 架橋開始剤、多官能単量体、及び単官能単量体からなる架橋剤を用いて得られたことを特徴とする架橋されたゴム系組成物。

【請求項2】 (C) の架橋開始剤が有機過氧化物であり、多官能単量体が複数個のビニル基を有する単量体であり、単官能単量体がビニル単量体である請求項1記載のゴム系組成物。

【請求項3】 (D) 軟化剤を配合することを特徴とする請求項1または2記載のゴム系組成物。

【請求項4】 (A) がエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンを含むエチレン・ α -オレフィン共重合体、または主鎖および側鎖に二重結合を有する単独重合体及び/またはランダム共重合体からなる不飽和ゴムの全二重結合の50%以上が水素添加された水素添加ゴムから選ばれる一種以上の架橋性ゴム状重合体であり、
(B) がオレフィン系樹脂である請求項1～3のいずれか記載のゴム系組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゴム系組成物に関するものである。更に詳しくは、外観、機械的強度に優れており、かつ生産性が向上するために品質の安定化を可能にするゴム系組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ラジカル架橋性オレフィン系エラストマー等のゴム状重合体とPP等のラジカル架橋性のないオレフィン系樹脂とをラジカル開始剤の存在下、押出機中で熔融混練させながら架橋する、いわゆる動的架橋による熱可塑性エラストマー組成物は、既に公知の技術であり、自動車部品等の用途に広く使用されている。このようなオレフィン系エラストマーとして、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) またはメタロセン触媒により製造されたオレフィン系エラストマー (特開平8-120127号公報、特開平9-137001号公報) が知られている。しかしながら、上記組成物は外観と機械的強度が必ずしも充分でなく、実用的使用に耐えるゴム系組成物が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち外観、機械的強度に優れており、かつ生産性が向上するために品質の安定化を可能にするゴム系組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は機械的強度に優れたゴム系組成物を鋭意検討した結果、ゴム系組成物の製造の際に、特定の架橋剤を用いることにより、驚

くべきことに外観を保持しつつ、機械的強度を飛躍的に向上せしめることを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は、(A) 架橋性ゴム状重合体と (B) 熱可塑性樹脂とからなる組成物において、(C) 架橋開始剤、多官能単量体、及び単官能単量体からなる架橋剤を用いて得られたことを特徴とする部分的または完全に架橋されたゴム系組成物、とりわけ (C) の架橋開始剤が有機過氧化物であり、多官能単量体が複数個のビニル基を有する単量体であり、単官能単量体がビニル単量体であるゴム系組成物を提供するものである。

【0005】 以下、本発明に関して詳しく述べる。本発明の組成物は、特定の (C) 架橋剤を用いて得られた、(A) 架橋性ゴム状重合体と (B) 熱可塑性樹脂とからなる部分的または完全に架橋された熱可塑性ゴム系組成物である。

【0006】 ここで、架橋開始剤、多官能単量体、及び単官能単量体を同時に用いることが必須である。(A) と (B) からなる組成物を動的架橋する際に、有機過氧化物等の架橋開始剤を用いることにより効率的に架橋反応が開始される。そして、更に高度の架橋度を達成するためには、架橋助剤として多官能単量体を用いる必要があり、その結果 (A) の架橋密度が高まる反面、架橋反応が急激に起こり、外観を著しく低下させる。この時に単官能単量体が存在することにより、急激な (A) の架橋反応を抑制し、かつ架橋密度を制御する結果として、優れた外観、機械的強度が発現するだけでなく、生産性が向上するために品質の安定化が可能となることを見出し、本発明を完成した。

【0007】 以下に本発明の各成分について詳細に説明する。本発明において (A) 架橋性ゴム状重合体は、ガラス転移温度 (T_g) が -30°C 以下であることが好ましく、このようなゴム状重合体は、例えば、ポリブタジエン、ポリ (スチレン-ブタジエン)、ポリ (アクリロニトリル-ブタジエン) 等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレングム、クロロプレングム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレ共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体ゴム (EPDM)、エチレン-オクテン共重合体ゴム等の架橋ゴムまたは非架橋ゴム、並びに上記ゴム成分を含む熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

【0008】 本発明において (A) 架橋性ゴム状重合体の中でも、特にエチレン・ α -オレフィン共重合体が好ましく、エチレンおよび炭素数が3～20の α -オレフィンが更に好ましい。上記炭素数3～20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1等が挙げられる。中でもヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1

が好ましく、特に好ましくは炭素数6~12の α -オレフィンであり、とりわけオクテン-1が最も好ましい。オクテン-1は少量でも柔軟化する効果に優れ、得られた共重合体は機械的強度に優れている。

【0009】本発明において好適に用いられる(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、公知のメタロセン系触媒を用いて製造することが好ましい。一般にはメタロセン系触媒は、チタン、ジルコニウム等のIV族金属のシクロペンタジエニル誘導体と助触媒からなり、重合触媒として高活性であるだけでなく、チーグラ系触媒と比較して、得られる重合体の分子量分布が狭く、共重合体中のモノマーである炭素数3~20の α -オレフィンの分布が均一である。

【0010】本発明において用いられる(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、 α -オレフィンの共重合比率が1~60重量%であることが好ましく、更に好ましくは10~50重量%、最も好ましくは20~45重量%である。 α -オレフィンの共重合比率が60重量%を越えると、組成物の硬度、引張強度等の低下が大きく、一方、1重量%未満では柔軟性、機械的強度が低下する。(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体の密度は0.8~0.9 g/cm³の範囲にあることが好ましい。この範囲の密度を有するオレフィン系エラストマーを用いることにより、柔軟性に優れ、硬度の低いエラストマー組成物を得ることができる。

【0011】本発明にて用いられる(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、長鎖分岐を有していることが望ましい。長鎖分岐が存在することで、機械的強度を落とさずに、共重合されている α -オレフィンの比率(重量%)に比して、密度をより小さくすることが可能となり、低密度、低硬度、高強度のエラストマーを得ることができる。長鎖分岐を有するオレフィン系エラストマーとしては、USP 5278272等に記載されている。

【0012】また、(A)エチレン・ α -オレフィン共重合体は、室温以上にDSCの融点ピークを有することが望ましい。融点ピークを有するとき、融点以下の温度範囲では形態が安定しており、取扱性に優れ、ベタツキも少ない。また、本発明にて用いられる(A)のメルトインデックスは、0.01~100 g/10分(190°C、2.16 kg荷重)の範囲のものが好ましく用いられ、更に好ましくは0.2~10 g/10分である。

【0013】100 g/10分を越えると、組成物の架橋性が不十分であり、また0.01 g/10分より小さいと流動性が悪く、加工性が低下して望ましくない。本発明にて用いられる(A)は、複数の種類のものを混合して用いても良い。そのような場合には、加工性のさらなる向上を図ることが可能となる。本発明において

(A)の中でも好ましい架橋性ゴム状重合体の一つとして、熱可塑性エラストマーがあるが、その中でも特にポリスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましく、芳香族

ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加またはエポキシ変性されたブロック共重合体等が挙げられる。

【0014】上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2,4,5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、

1,3-ブタジエン、イソプレン等を挙げることができる。

【0015】そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS)_n、(但し、nは1~3の整数)、S(BSB)_n、(但し、nは1~2の整数)のリニアブロック共重合体や、(SB)_nX(但し、nは3~6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で示され、B部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、SBSBの4型のリニアブロック共重合体が好ましい。

【0016】本発明において、(A)のもう一つの好ましい上記水素添加共重合体は、主鎖および側鎖に二重結合を有する重合体及び/またはランダム共重合体からなる不飽和ゴムの全二重結合の50%以上が水素添加された水素添加ゴムである。上記水素添加ゴム中の全二重結合は、50%以上であり、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上が水素添加され、そして主鎖の残存二重結合が5%以下、側鎖の残存二重結合が5%以下であることが好ましい。このようなゴムの具体例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)、ポリイソプレン、ポリクロロブレン等のジエン系ゴムを部分的または完全に水素添加したゴム状重合体を挙げることができ、特に水素添加ブタジエン系または水素添加イソプレン系ゴムが好ましい。

【0017】このような水素添加ゴムは、上述のゴムを公知の水素添加方法で部分水素添加することにより得られる。例えば、F. L. Ramp, et al., J. Amer. Chem. Soc., 83, 4672(1961)記載のトリイソブチルボラン触媒を用いて水素添加する方法、Hung Yu Chen, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 15, 271(1977)記載のトルエン sulfonium ヒドライドを用いて水素添加する方法、あるいは特公昭42-8704号公報に記載の有機コバルト-有機アルミニウム系触媒あるいは有機ニッケル-有機アルミニウム

系触媒を用いて水素添加する方法等を挙げることができる。

【0018】ここで、特に好ましい水素添加の方法は、低温、低圧の温和な条件下で水素添加が可能な触媒を用いる特開昭59-133203号、特開昭60-220147号公報あるいは不活性有機溶媒中に、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウム化合物と、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子またはセシウム原子を有する炭化水素化合物とからなる触媒の存在下に水素と接触させる特開昭62-207303号公報に示される方法である。

【0019】また、水素添加ゴムの100℃で測定したムーニー粘度（ML）は20～90、25℃における5重量%スチレン溶液粘度（5%SV）は、20～300センチポイズ（cps）の範囲にあることが好ましい。特に好ましい範囲は25～150cpsである。そして、水素添加ゴムの結晶性の指標である吸熱ピーク熱量の制御は、テトラヒドロフラン等の極性化合物の添加または重合温度の制御により行う。吸熱ピーク熱量の低下は、極性化合物を増量するか、または重合温度を低下させて、1,2-ビニル結合を増大させることにより達成される。

【0020】本発明にて用いられる（A）は、複数の種類のものを混合して用いても良い。そのような場合には、加工性のさらなる向上を図ることが可能となる。本発明にて用いられる（A）は、複数の種類のものを混合して用いても良い。そのような場合には、加工性のさらなる向上を図ることが可能となる。本発明において

（B）熱可塑性樹脂は、（A）と相容もしくは均一分散し得るものであればとくに制限はない。たとえば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。特に熱可塑性樹脂としてプロピレン系樹脂等のオレフィン系樹脂が好ましい。

【0021】本発明で最も好適に使用されるプロピレン系樹脂を具体的に示すと、ホモのアイソタクチックポリプロピレン、プロピレンとエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1等の他の α -オレフィンとのアイソタクチック共重合樹脂（ブロック、ランダムを含む）等が挙げられる。これらの樹脂から選ばれる少なくとも1種以上の（B）熱可塑性樹脂が、（A）と（B）の合計100重量部中、1～99重量部の組成比で用いられる。好ましくは5～90重量部、更に好ましくは20～80重量部、最も好ましくは20～70重量部である。1重量部未満では組成物の流動性、加工性が低下し、99重量部を越えると組成物の柔軟性が不十分であり、望ましくない。

【0022】また、本発明にて用いられるプロピレン系樹脂のメルトインデックスは、0.1～100g/10分（230℃、2.16kg荷重）の範囲のものが好ましく用いられる。100g/10分を越えると、熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、機械的強度が不十分であり、また0.1g/10分より小さいと流動性が悪く、成形加工性が低下して望ましくない。本発明において、（B）の中でも、エチレンとプロピレンとのランダム共重合樹脂等のオレフィン系ランダム共重合樹脂またはポリエチレン系樹脂と、オレフィン系ブロック共重合樹脂またはポリプロピレン系樹脂との組み合わせが最も好ましい。このような二種のオレフィン系樹脂を組み合わせることにより更に機械的強度が向上する。

【0023】（A）と（B）からなる組成物100重量部において、（B）は、1～99重量部の組成比で用いられる。好ましくは5～90重量部、更に好ましくは20～80重量部である。1重量部未満では組成物の流動性、加工性が低下し、99重量部を越えると組成物の柔軟性が不十分であり、望ましくない。本発明において用いられる（C）架橋剤は、（C-1）架橋開始剤、（C-2）多官能単量体、及び（C-3）単官能単量体からなる。

【0024】上記（C）は、（A）と（B）からなる組成物100重量部に対し0.01～10重量部、好ましくは0.05～3重量部の量で用いられる。0.01重量部未満では架橋が不十分であり、10重量部を越えると組成物の外観、機械的強度が低下する。

【0025】ここで、好ましく使用される（C-1）架橋開始剤は、有機過酸化物、有機アゾ化合物等のラジカル開始剤等が挙げられ、の具体的な例として、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロドデカン、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2,2-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）オクタン、*n*-ブチル-4,4-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ブタン、*n*-ブチル-4,4-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）バレレート等のパーオキシケタール類；ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼン、 α , α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサンおよび2,5-ジメチル-2,5-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド類；

【0026】アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイ

ルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシサイドおよびm-トリオイルパーオキシサイド等のジアシルパーオキシサイド類；t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウリレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、およびクミルパーオキシオクテート等のパーオキシエステル類；

【0027】ならびに、t-ブチルヒドロパーオキシサイド、クメンヒドロパーオキシサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシサイドおよび1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシサイド等のヒドロパーオキシサイド類を挙げることができる。

【0028】これらの化合物の中では、1, 1-ビス（t-ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキサンおよび2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3が好ましい。上記（C-1）は、（C）成分中で好ましくは1~80重量%、更に好ましくは10~50重量%の量が用いられる。1重量%未満では架橋が不十分であり、80重量%を越えると機械的強度が低下する。

【0029】本発明において、（C）架橋剤の一つの（C-2）多官能単量体は、官能基としてラジカル重合性の官能基が好ましく、とりわけビニル基がこのましい。官能基の数は2以上であるが、（C-3）との組み合わせで特に3個以上の官能基を有する場合には有効である。具体例としては、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ダイアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジイソプロペニルベンゼン、P-キノンジオキシム、P, P'-ジベンゾイルキノンジオキシム、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、1, 2-ポリブタジエン等が好ましく用いられる。特にトリアリルイソシアヌレートが好ましい。これらの多官能単量体は複数のものを併用して用いてもよい。

【0030】上記（C-2）は、（C）成分中で好ましくは1~80重量%、更に好ましくは10~50重量%の量が用いられる。1重量%未満では架橋が不十分であり、80重量%を越えると機械的強度が低下する。本発明において用いられる前記（C-3）は、架橋反応速度を制御するために加えるビニル系単量体であり、ラジカル重合性のビニル系単量体が好ましく、芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体、アクリル酸エステル単量体、メタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、メタクリル酸単量体、無水マレイン酸単量体、N-置換マレイミド単量体等を挙げることができる。

【0031】上記（C-3）は、（C）成分中で好ましくは1~80重量%、更に好ましくは10~50重量%の量が用いられる。1重量%未満では架橋が不十分であり、80重量%を越えると機械的強度が低下する。上記（D）は、パラフィン系、ナフテン系などのプロセスオイルが好ましい。これらは組成物の硬度、柔軟性の調整用に、（A）と（B）からなる組成物100重量部に対して、5~500重量部、好ましくは10~150重量部用いる。5重量部未満では柔軟性、加工性が不足し、500重量部を越えるとオイルのブリードが顕著となり望ましくない。

【0032】本発明の組成物は、先に説明した（A）架橋性ゴム状重合体、（B）オレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂、（D）軟化剤を特定の組成比で組み合わせることにより、機械的強度と柔軟性、加工性のバランスが改善され、好ましく用いることができる。

【0033】また、本発明の組成物には、その特徴を損ねない程度に無機フィラーおよび可塑剤を含有することが可能である。ここで用いる無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、カーボンブラック、ガラス繊維、酸化チタン、クレイ、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。また、可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート（DOP）等のフタル酸エステル等が挙げられる。また、その他の添加剤、例えば、有機・無機顔料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、シリコンオイル、アンチブロッキング剤、発泡剤、帯電防止剤、抗菌剤等も好適に使用される。

【0034】本発明の組成物の製造には、通常の樹脂組成物、ゴム組成物の製造に用いられるバンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、2軸押出機、等の一般的な方法を採用することが可能である。とりわけ効率的に動的架橋を達成するためには2軸押出機が好ましく用いられる。2軸押出機は、（A）と（B）とを均一かつ微細に分散させ、さらに他の成分を添加させて、架橋反応を生じせしめ、本発明の組成物を連続的に製造するのに、より適している。

【0035】本発明の組成物は、好適な具体例として、次のような加工工程を経由して製造することができる。すなわち、(A)と(B)とをよく混合し、押出機のホッパーに投入する。(C)を、(A)と(B)とともに当初から添加してもよいし、押出機の途中から添加してもよい。またオイルを押出機の途中から添加してもよいし、当初と途中とに分けて添加してもよい。(A)と(B)の一部を押出機の途中から添加してもよい。押出機内で加熱溶融し混練される際に、前記(A)と(C)とが架橋反応し、さらに(D)軟化剤を添加して溶融混練することにより架橋反応と混練分散とを充分させたのち押出機から取り出すことにより、本発明の組成物のペレットを得ることができる。

【0036】こうして得られたゴム系組成物は任意の成形方法で各種成型品の製造が可能である。射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、発泡成形等が好ましく用いられる。

【0037】

【発明の実施の態様】以下、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、これら実施例および比較例において、各種物性の評価に用いた試験法は以下の通りである。

【0038】(1) 引張破断強度 [MPa]

Tダイ押出シートから、JIS K6251に準じ、23℃にて評価した。(2) 引張破断伸度 [%]
Tダイ押出シートから、JIS K6251に準じ、23℃にて評価した。

(3) 外観

シート肌から以下の基準で外観評価を行った。

【0039】

◎ 極めて良好

○ 良好

△ 良好であるが、ややざらつく

× 全体的にざらつく。光沢無し

【0040】(4) 柔軟性 (触感)

シート肌から以下の基準で柔軟性評価を行った。

【0041】

◎ 極めて柔軟性、触感が良好

○ 良好

△ 良好であるが、やや硬さが感じられる

× 全体的に硬く、触感が悪い

【0042】(5) 押出安定性 (品質の安定性)

溶融押出機を用い、樹脂組成物を10時間連続溶融押出しを行い、1時間毎に得られた組成物の引張破断強度(Tb)を測定し、その平均(Tb)₀に対する最大(Tb)₁の変化率(%)から連続生産性(品質の安定性)を評価した。

$$Tb \text{ の変化率 } (\%) = 100 \times [(Tb)_1 - (Tb)_0] / (Tb)_0$$

実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0043】(イ) ゴム状重合体

1) エチレンとオクテンー1との共重合体(TPE-1)

特開平3-163088号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/オクテンー1の組成比は、72/28(重量比)である。

(TPE-1と称する)

2) エチレンとオクテンー1との共重合体(TPE-2)

通常のチーグラ触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/オクテンー1の組成比は、72/28(重量比)である。(TPE-2と称する)

【0044】3) エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体(TPE-3)

特開平3-163088号公報に記載のメタロセン触媒を用いた方法により製造した。共重合体のエチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエンの組成比は、72/24/4(重量比)である。(TPE-3と称する)

4) スチレンーエチレンーブチレンースチレン共重合体(SEBS)

旭化成工業(株)製〔商品名 タフテック(SEBSと称する)〕

5) スチレンーブタジエン共重合体(SB)

旭化成工業(株)製〔商品名 タフプレ(SBと称する)〕

【0045】(ロ) オレフィン系樹脂

1) ポリプロピレン(PP-1)

日本ポリオレフィン(株)製、アイソタクチックホモポリプロピレン

[MFR(30g/分)(ASTM D 1238に準じ、230℃、2.16kg荷重)](PP-1と称する)

2) エチレン(ET)ープロピレン(PP)共重合樹脂(PP-2)

日本ポリオレフィン(株)製、ランダムET-PP樹脂[ET/PP=7/93(重量比)(商品名 PM940M)](PP-2と称する)

【0046】(ハ) 架橋剤

1) 架橋開始剤(C-1)

日本油脂社製、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(商品名パーヘキサ25B)(POXと称する)

2) 多官能単量体(C-2)

和光純薬(株)製、ジビニルベンゼン(DVBと称する)

3) 多官能単量体(C-2)

【0047】日本化成(株)製、トリアリルイソシアヌレート(TAICと称する)

4) 単官能単量体(C-3)

旭化成工業(株)製、メタクリル酸メチル(MMAと称する)

する)

5) 単官能単量体 (C-3)

旭化成工業 (株) 製、スチレン (ST と称する)

(ニ) パラフィン系オイル

出光興産 (株) 製、ダイアナプロセスオイル PW-90 (MO と称する)

【0048】

【実施例 1~12 比較例 1~4】押出機として、バレル中央部に注入口を有した 2 軸押出機 (40mmφ、L/D=47) を用い、スクリュースとしては注入口の前後に混練部を有した 2 条スクリュースを用いた。表 1、2 記載の組成物において、シリンダー温度 200℃で溶融押出を行った。MO を用いる場合は、押出機の中央部にある注入口からポンプにより注入し、溶融押出を行った。

【0049】このようにして得られた組成物から T ダイ押出機を用いて、200℃で 2mm 厚のシートを作製し、各種評価を行った。その結果は表 1、2 に示されている。本発明の要件を満足する組成物は、外観、機械的強度に優れており、かつ生産性が向上するために品質の安定化を可能にする熱可塑性ゴム系組成物であることが分かる。また特に (A) として、メタロセン系触媒を用いて製造された、エチレンとオクテン-1 との共重合体は卓越した機械的強度を付与する事が分かる。

【0050】

【表 1】

| 組成物 | | 実施例 | 比較例 |
|------------------|---------|-------------|-----|
| | | 1 | 1 |
| 重量比 | (A) | 80 TPE-1 | |
| | (B) | 20 PP-1 | |
| | (C) POX | 0.5 | |
| | DVB | 1.0 | |
| | MMA | 1 | 0 |
| | (D) MO | 45 | |
| 引張破断強度 Tb MPa | | 12 | 7 |
| 引張破断伸び % | | 650 | 430 |
| 外観 | | ◎ | × |
| 柔軟性 | | ◎ | × |
| 押出安定性 # | | 4 | 20 |

Tb の変化率 (%)

【0051】

【表 2】

| 組成物 | | 實 施 例 | | | | | | | | | | | | 比較例 | | | |
|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|----------|-------------|-----|-----------|-----|-----|-----------|-----|-----|----|--|--|
| | | 2 | 3 | 4* | 5 | 6 | 7* | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 2 | 3 | 4 | | |
| (A) | 70 TPE-1 | 70 TPE-2 | 70 TPE-3 | 70 TPE-1 | 70 SEBS | 70 SB | 70 TPE-1 | | | | | | | | | | |
| | 30 PP-1 | | | | | | 30 PP-1 | | | | | | | | | | |
| (B) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | 1.0 | | | 1.0 (STI) | | | 1.0 (MMA) | | | 0 | | |
| | 0 | 1.0 | 1.0 | | | 1.0 | | | 1.0 (STI) | | | 1.0 (MMA) | | | 0 | | |
| (C) POX | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | | 1.0 | | | 1.0 (STI) | | | 1.0 (MMA) | | | 0 | | |
| TAIC | 0 | 1.0 | 1.0 | | | 1.0 | | | 1.0 (STI) | | | 1.0 (MMA) | | | 0 | | |
| (E) MO | 0 | 0 | 45 | | | 45 | | | 45 | | | 45 | | | 45 | | |
| 引張破断強度 Tb MPa | 15 | 17 | 13 | 10 | 9 | 16 | 14 | 11 | 11 | 14 | 17 | 7 | 9 | 10 | | | |
| 引張破断伸び % | 720 | 700 | 700 | 500 | 450 | 750 | 850 | 800 | 680 | 600 | 500 | 450 | 350 | 250 | | | |
| 外觀 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | | | |
| 柔軟性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | × | × | | | |
| 押出安定性 # | 10 | 13 | 5 | 18 | 16 | 7 | 8 | 9 | 6 | 6 | 7 | 28 | 55 | 60 | | | |

* より好ましい実施例を示す
Tbの変化率(%)

【0052】

【発明の効果】本発明のゴム系組成物は、柔軟性（触感）、機械的強度に優れており、かつ生産性が向上するために品質の安定化を可能にする。本発明の組成物は、自動車用部品、自動車用内装材、エアバッグカバー、機

械部品、電気部品、ケーブル、ホース、ベルト、玩具、雑貨、日用品、建材、シート、フィルム等を始めとする用途に幅広く使用可能であり、産業界に果たす役割は大きい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テームコード (参考)

C O S L 23/08

C O S L 23/08

101/00

101/00

F ターム (参考) 4J002 AC043 AC06W AC09W AC11W
BB05W BB12X BB14X BB15W
BB15X BC02X BD03X BG02X
BG04W BP01W BP02X CF00X
CG00X CH053 CH07X CL00X
CN01X EA017 EA027 EA046
EF046 EF126 EH046 EH076
EH146 EK016 EK036 EK056
EK066 EK086 EP016 ES016
ET006 EU026 EU196 FD010
FD027 FD143 FD146 GC00
GL00 GM00 GM01 GN00 GQ00